

PENGARUH KONSENTRASI ANHIDRIDA MALEAT DAN PEROKSIDA BENZOIL TERHADAP PERSEN PENCANGKOKAN PADA SINTESIS KOMPATIBILIZER *POLYETHYLENE-GRAFT-MALEIC ANHYDRIDE*

(EFFECT OF MALEIC ANHYDRIDE AND BENZOYL PEROXIDE CONCENTRATION ON THE GRAFTING DEGREE IN SYNTHESIS OF *POLYETHYLENE-GRAFT-MALEIC ANHYDRIDE*)

Muhammad Ghozali¹, Pius Doni Bonafius Sinaga², dan Shela Maranatha Yolanda²

¹Pusat Penelitian Kimia LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong, Banten

²Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Banten

E-mail : muhammad.ghozali@lipi.go.id

Received: 20 Januari 2016; revised: 17 Februari 2016; accepted: 16 Maret 2016

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis *Linear Low Density Polyethylene-graft-Maleic Anhydride (LLDPE-g-MA)* untuk mengetahui pengaruh konsentrasi anhidrida maleat dan peroksida benzoil terhadap persen pencangkakan. Sintesis dilakukan dengan cara mencangkakkan monomer anhidrida maleat ke dalam *Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)* dengan bantuan peroksida benzoil sebagai inisiator dan *xylene* sebagai pelarut. Reaksi dilakukan dalam reaktor *stainless steel* pada suhu 120°C selama 5 jam dengan bantuan gas nitrogen. Konsentrasi anhidrida maleat divariasikan antara 10-40 per seratus resin, sedangkan variasi BPO dilakukan pada 0,5-2 per seratus resin. Persen pencangkakan ditentukan dengan menghitung monomer anhidrida maleat yang tercangkak ke dalam *LLDPE*. Analisis *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* dilakukan untuk mempelajari gugus fungsi yang terbentuk dalam *LLDPE-g-MA*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa persen pencangkakan tertinggi sebesar 9,2598% dihasilkan pada penggunaan anhidrida maleat sebesar 40 per seratus resin dan BPO sebesar 2 per seratus resin.

Kata Kunci : Peroksida benzoil, Pencangkakan, Anhidrida maleat, *LLDPE-g-MA*

ABSTRACT

A synthesis of *Linear Low Density Polyethylene-graft-Maleic Anhydride (LDPE-g-MA)* has been conducted to study the effect of the concentration of Maleic Anhydride (MA) and benzoyl peroxide (BPO) on the grafting degree (GD). The synthesis was performed by grafting MA monomer onto *Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)* with the assistance of BPO as an initiator and *xylene* as a solvent in a stainless steel reactor at 120°C for 5 hours with the aid of nitrogen gas. The concentration of MA was varied between 10-40 per hundred resins (phr), whereas BPO was between 0.5-2.0 phr. The GD was determined by calculating the MA monomer grafted onto *LLDPE*. Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis was performed to study the functional group formed in the *LLDPE-g-MA*. The result shows that the highest GD of 9.2598% was obtained when the use of MA and BPO for 40 phr and 2 phr, respectively.

Keywords : Benzoyl peroxide, Grafting, Maleic anhydride, *LLDPE-g-MA*

PENDAHULUAN

Polietilena secara luas telah digunakan sebagai material plastik kemasan karena memiliki sifat mekanik yang baik, fleksibel, ringan, tahan air dan harganya murah, namun polietilena memiliki keterbatasan yang disebabkan oleh sifatnya yang kurang polar,

sehingga menyebabkan rendahnya energi permukaan, sifat adhesi yang kurang baik dan memiliki sifat kompatibel yang kurang baik dengan senyawa polar (Xianru *et al.* 2013). Selain sifatnya yang kurang polar, limbah plastik juga dapat mencemari lingkungan karena sulit

terdegradasi di alam. Salah satu usaha yang dapat dilakukan agar plastik dapat terdegradasi secara alami di lingkungan yaitu dengan mencampur polietilena dengan material polimer biodegradabel, misalnya pati (Waryat, dkk 2013; Park *et al.* 2002; Sailaja *et al.* 2001), kitin, kitosan, selulosa dan lignin (Sailaja 2010).

Pencampuran polietilena dengan poli asam laktat untuk meningkatkan kemampuan biodegradabel-nya juga telah dilakukan (Hamad *et al.* 2011; Balakrishnan *et al.* 2010; Singh *et al.* 2010). Namun hal ini akan menimbulkan masalah lain, yaitu perbedaan sifat antara plastik dan material polimer biodegradabel tersebut menyebabkan kedua material tidak kompatibel, sehingga diperlukan senyawa kompatibilizer.

Dalam rangka meningkatkan performanya, terutama yang berhubungan dengan sifat kepolaran polietilena, polietilena perlu dimodifikasi sehingga memiliki gugus polar dalam rantainya. Modifikasi pencangkakan merupakan salah satu cara yang efektif untuk memperluas penerapan aplikasi polietilena. Salah satu senyawa yang dapat diaplikasikan untuk kopolimer pencangkakan ke dalam poliolefin yaitu anhidrida maleat (Xianru *et al.* 2013; Sailaja *et al.* 2001; Ghaemy *et al.* 2003; Jia *et al.* 2000; Hong *et al.* 2008; Oromiehie *et al.* 2014 ; Chongprakobkit *et al.* 2007) dan beberapa senyawa analognya (Rzayev 2011). Metode pencangkakan bisa dilakukan dengan berbagai cara, antara lain dengan metode penggunaan pelarut, pelelehan (Belekin *et al.* 2015), padatan dan induksi radiasi (Xianru *et al.* 2013; Rzayev 2011).

Metode penggunaan pelarut dan pelelehan merupakan cara yang umum digunakan. Metode pelelehan memiliki beberapa kelebihan, antara lain waktu yang dibutuhkan untuk reaksi sebentar, tidak memerlukan pelarut dan tanpa perlakuan setelah proses. Namun, metode ini juga memiliki kelemahan yaitu persen pencangkakannya cenderung rendah. Persen pencangkakan sangat berpengaruh terhadap performa kopolimer. Persen pencangkakan dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain: suhu reaksi, waktu reaksi, konsentrasi monomer, inisiator dan pelarut yang digunakan. Semakin tinggi persen pencangkakan monomer yang menempel pada polietilena akan memperluas aplikasinya. Senyawa tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap dan gugus polar dapat digunakan sebagai monomer untuk pencangkakan ke dalam polietilena, biasanya anhidrida maleat dan senyawa analognya.

Mekanisme inisiasi radikal bebas sangat berpengaruh dalam proses pencangkakan sehingga diperlukan senyawa inisiator yang

tepat. Senyawa yang biasa digunakan sebagai inisiator antara lain senyawa peroksida, antara lain: peroksida benzoil, peroksida *tert-butyl* dan peroksida dicumil (Xianru *et al.* 2013). Dalam penelitian ini telah dilakukan sintesis *Linear Low Density Polyethylene-graft-Maleic Anhydride (LLDPE-g-MA)* untuk mengetahui pengaruh konsentrasi anhidrida maleat dan peroksida benzoil terhadap persen pencangkakan dan hasilnya diberikan dan dibahas dalam paper ini.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu *Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)* UF 1810T PT. Chandra Asri, anhidrida maleat dengan berat molekul 98,06 g/mol, peroksida benzoil metanol, etanol, aseton, kalium hidroksida (KOH) dan *xylene* dari MERCK.

Metode

Pembuatan kompatibilizer *Linear Low Density Polyethylene-graft-Maleic Anhydride (LLDPE-g-MA)* dilakukan dalam reaktor baja tahan karat yang dilengkapi dengan pengaduk, aliran gas nitrogen, termometer. *LLDPE*, *xylene*, anhidrida maleat, peroksida benzoil dengan komposisi tertentu dimasukkan ke dalam reaktor secara bersama-sama. Konsentrasi anhidrida maleat divariasikan antara 10-40 per seratus resin (*per hundred resins (phr)*), sedangkan variasi BPO dilakukan pada 0,5-2 phr. Reaksi berlangsung pada suhu 120°C selama 5 jam. Produk *LLDPE-g-MA* yang dihasilkan dicuci berulang kali dengan metanol-aseton (perbandingan volume methanol dengan aseton sebesar 1:1) untuk menghilangkan anhidrida maleat yang tidak bereaksi. Setelah dicuci kemudian disaring dan dikeringkan menggunakan oven vakum pada suhu 60°C.

Setelah kering produk *LLDPE-g-MA* dimurnikan dengan cara sokletasi selama 5 jam dengan pelarut aseton, kemudian dikeringkan lagi menggunakan oven vakum pada suhu 60°C. Produk *LLDPE-g-MA* yang dihasilkan kemudian dihitung persen pencangkakannya dengan cara menghitung jumlah anhidrida maleat yang tercangkak ke dalam *LLDPE-g-MA* dengan metode titrasi. Titrasi dilakukan dengan cara melarutkan produk *LLDPE-g-MA* sebesar ± 1 gram ke dalam 50 mL *xylene*, kemudian dipanaskan dan direfluks menggunakan pendingin selama 1 jam. Larutan *LLDPE-g-MA* yang masih panas kemudian dititrasi dengan KOH-Etanol dengan penambahan 3-4 tetes indikator *brom thymol blue* 1% dalam *dimethylsulfoxide*.

$$\text{Acid number (mg KOH / g polimer)} = \frac{\text{ml KOH} \times N \text{ KOH} \times 56,1}{\text{berat polimer (g)}} \quad \dots(1)$$

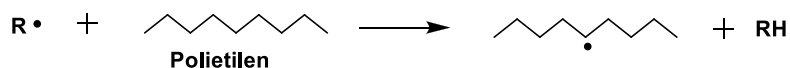
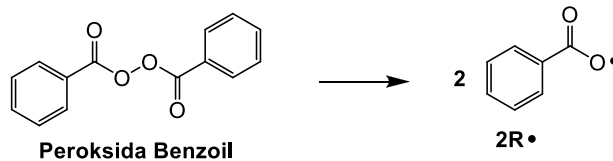
$$\text{MAH (\%)} = \frac{\text{Acid number} \times 98}{2 \times 56,1} \quad \dots (2)$$

HASIL DAN PEMBAHASAN

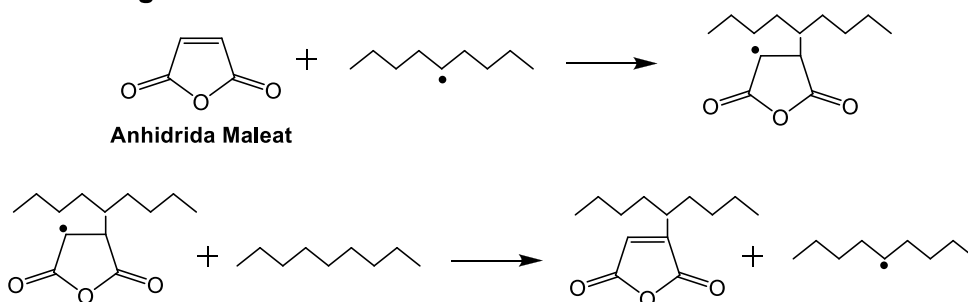
Mekanisme pencangkakan anhidrida maleat ke dalam rantai *LLDPE* menggunakan inisiator peroksida benzoil melalui beberapa tahapan seperti terlihat pada Gambar 1 (Xianru *et al.* 2013). Pada tahap awal, inisiator peroksida benzoil akan membentuk radikal bebas peroksida benzoil yang akan menyerang rantai *LLDPE* dan kemudian akan membentuk radikal bebas *LLDPE*. Radikal bebas *LLDPE* yang terbentuk dalam reaksi ini dapat menginisiasi pencangkakan anhidrida maleat ke dalam rantai *LLDPE*.

Pada proses pencangkakan melalui reaksi transfer rantai, penggunaan pelarut juga berpengaruh terhadap persen pencangkakan. *Xylene* merupakan salah satu pelarut yang efektif untuk meningkatkan pembentukan radikal bebas *LLDPE*. Pada proses pencangkakan melalui reaksi transfer rantai, radikal bebas *LLDPE* yang terbentuk sebagian besar melalui reaksi transfer rantai dengan radikal bebas yang dihasilkan dari dekomposisi termal inisiator. Dalam mekanisme reaksi diatas radikal bebas *LLDPE* dihasilkan dari pemisahan atom hidrogen dari rantai *LLDPE* melalui radikal bebas R^\bullet , yang timbul dari dekomposisi termal inisiator. Radikal bebas baru akan terbentuk melalui penambahan radikal bebas *LLDPE* pada ikatan rangkap anhidrida maleat. Reaksi radikal bebas ini disebabkan oleh sifat tarik elektron yang kuat dari ikatan rangkap anhidrida maleat yang menyebabkan pembentukan *LLDPE-g-MA* (Ghaemy *et al.* 2003).

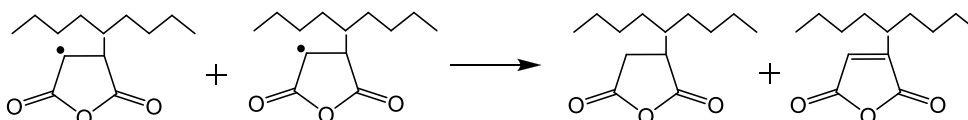
Inisiasi



Pencangkakan



Terminasi

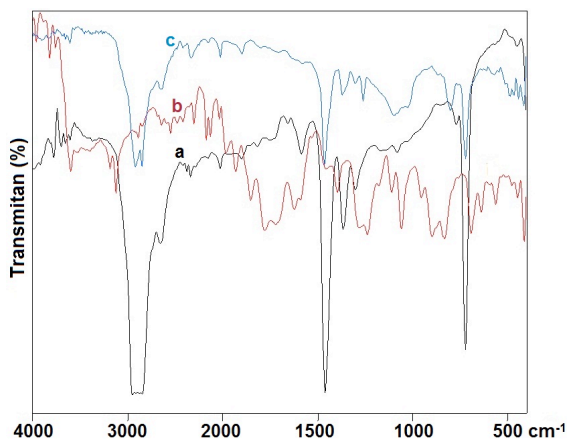


Gambar 1. Mekanisme pencangkakan *LLDPE-g-MA*

Analisis *Fourier Transform Infrared (FTIR)* dilakukan dengan IR Prestige 21 Shimadzu untuk mengetahui adanya perubahan gugus fungsi yang terjadi pada produk, dengan cara membandingkan spektrum *FTIR LLDPE*, anhidrida maleat dan *LLDPE-g-MA*. Identifikasi gugus fungsi dapat dilihat dengan adanya pergeseran puncak serapan atau munculnya puncak serapan baru pada bilangan gelombang tertentu.

Spektrum *FTIR LLDPE*, anhidrida maleat dan *LLDPE-g-MA* ditunjukkan pada Gambar 2. Spektrum *FTIR* anhidrida maleat (Gambar 2b) menunjukkan puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang 1776 cm^{-1} dan 1726 cm^{-1} yang mengindikasikan peregangan C=O yang berasal dari gugus karbonil. Selain itu, pada Gambar 2b juga terlihat puncak serapan pada bilangan gelombang 1267 cm^{-1} yang dihasilkan dari peregangan simetris gugus C-O-C pada anhidrida siklik dan puncak serapan pada bilangan gelombang 802 cm^{-1} yang berhubungan dengan gugus C=C. Pada spektrum *FTIR LLDPE-g-MA* (Gambar 2c) terlihat puncak-puncak serapan baru bila dibandingkan dengan spektrum *FTIR LLDPE* (Gambar 2a).

Puncak-puncak serapan baru pada spektrum *LLDPE-g-MA* muncul pada bilangan gelombang 1896 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} dan 802 cm^{-1} , puncak-puncak serapan tersebut merupakan puncak-puncak serapan karakteristik anhidrida maleat yang terangkai pada *LLDPE*, bukan dari monomer anhidrida maleat karena monomer anhidrida maleat telah dipisahkan dari produk *LLDPE-g-MA* pada saat proses pemurnian. Puncak serapan pada bilangan gelombang 1896 cm^{-1} , 1795 cm^{-1} dan 1710 cm^{-1} mengindikasikan gugus karbonil C=O yang berasal dari anhidrida maleat yang terangkai ke dalam *LLDPE* (Xianru *et al.* 2013).



Gambar 2. Spektrum *FTIR* : a) *LLDPE*, b) anhidrida maleat dan c) *LLDPE-g-MA*

Puncak serapan pada bilangan gelombang 1261 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-O-C dalam anhidrida siklik yang disebabkan adanya peregangan cincin simetris =C-O-C=, sedangkan puncak pada bilangan gelombang 802 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C=C yang berasal dari ikatan C=CH. Gugus-gugus fungsi diatas membuktikan bahwa anhidrida maleat telah terangkai ke dalam rantai *LLDPE* membentuk *LLDPE-g-MA*.

Pada penelitian ini, penentuan persen pencangkakan dilakukan dengan metode titrasi. Konsentrasi anhidrida maleat yang digunakan adalah 10-40 *phr* sedangkan konsentrasi inisiator BPO yang digunakan adalah 0,5 *phr*, 1 *phr* dan 2 *phr*. Hasil analisa persen pencangkakan ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisa persen pencangkakan *LLDPE-g-MA*

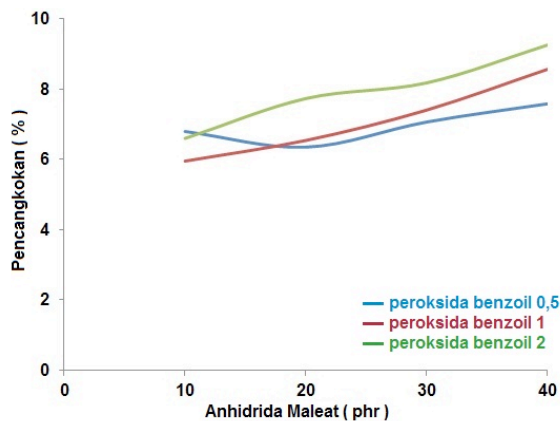
peroksida benzoil (<i>phr</i>)	Anhidrida maleat (<i>phr</i>)			
	10	20	30	40
0,5	6,7996	6,3515	7,0681	7,5871
1	5,9555	6,5443	7,4078	8,5698
2	6,6014	7,7360	8,1813	9,2598

Pada Tabel 1 terlihat bahwa persen pencangkakan tertinggi sebesar 9,2598% diperoleh pada konsentrasi anhidrida maleat sebesar 40 *phr* dan peroksida benzoil sebesar 2 *phr*.

Pengaruh penambahan komposisi anhidrida maleat terhadap persen pencangkakan ditunjukkan pada Gambar 3. Mekanisme reaksi pada sintesis *LLDPE-g-MA* diperoleh melalui reaksi radikal bebas. Mekanisme reaksi dimulai dengan dekomposisi inisiator peroksida benzoil membentuk radikal bebas. Radikal bebas peroksida benzoil kemudian bereaksi dengan *LLDPE* untuk membentuk radikal bebas *LLDPE* yang kemudian akan bereaksi dengan anhidrida maleat.

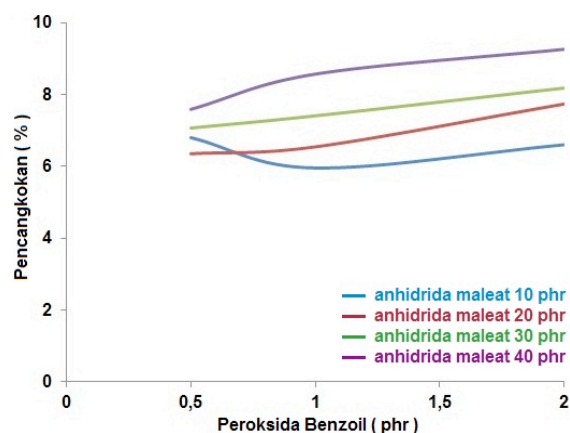
Pada sintesis *LLDPE-g-MA*, persen pencangkakan tidak hanya dipengaruhi oleh konsentrasi radikal bebas rantai *LLDPE*, tetapi juga dipengaruhi oleh konsentrasi anhidrida maleat. Ketika konsentrasi radikal bebas *LLDPE* cukup, maka kemungkinan bertubrukan dengan monomer anhidrida maleat dapat terjadi. Tubrukan antara radikal bebas *LLDPE* dengan anhidrida maleat ini akan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi anhidrida maleat, sehingga akan meningkatkan konsentrasi *LLDPE-g-MA* yang terbentuk meningkat pula (Li *et al.* 2009).

Meningkatnya konsentrasi *LLDPE-g-MA* ini akan mengakibatkan persen pencangkakan meningkat, hal ini mengindikasikan bahwa dengan meningkatnya konsentrasi monomer anhidrida maleat dalam reaksi akan mengakibatkan meningkatkannya persen pencangkakan anhidrida maleat yang tercangkok dalam rantai *LLDPE* dan meningkatkan pula konsentrasi *LLDPE-g-MA* yang terbentuk.



Gambar 3. Pengaruh komposisi anhidrida maleat terhadap persen pencangkakan

Besarnya persen pencangkakan sangat tergantung pada jumlah radikal bebas terbentuk. Ketika konsentrasi inisiator peroksida benzoil terlalu rendah, maka radikal bebas yang terbentuk tidak akan cukup untuk menginisiasi rantai *LLDPE* untuk membentuk radikal bebas *LLDPE*, sehingga menyebabkan anhidrida maleat yang tercangkok ke dalam rantai *LLDPE* dan mengakibatkan persen pencangkakan yang rendah. Pengaruh konsentrasi inisiator peroksida benzoil terhadap persen pencangkakan ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh komposisi inisiator peroksida benzoil terhadap persen pencangkakan

Semakin meningkat konsentrasi inisiator peroksida benzoil, maka kemungkinan terbentuknya radikal bebas peroksida benzoil akan meningkat pula. Peningkatan radikal bebas peroksida benzoil ini akan menyebabkan peningkatan radikal bebas *LLDPE* sehingga akan meningkatkan pula konsentrasi anhidrida maleat yang tercangkok ke dalam rantai *LLDPE*. Hal ini akan menyebabkan persen pencangkakan meningkat. Sehingga semakin besar konsentrasi inisiator peroksida benzoil maka semakin besar pula persen pencangkakan yang mengindikasikan akan semakin besar pula *LLDPE-g-MA* yang terbentuk.

KESIMPULAN

Sintesis kompatibilizer *LLDPE-g-MA* telah berhasil dilakukan. Konsentrasi inisiator peroksida benzoil dan anhidrida maleat berpengaruh terhadap besarnya anhidrida maleat yang tercangkok ke dalam rantai *LLDPE* dan berpengaruh pula terhadap *LLDPE-g-MA* yang terbentuk. Semakin besar konsentrasi inisiator peroksida benzoil dan anhidrida maleat maka semakin besar persen pencangkakan dan akan meningkatkan terbentuknya *LLDPE-g-MA*. Persen pencangkakan cenderung akan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi inisiator peroksida benzoil dan anhidrida maleat.

DAFTAR PUSTAKA

- Balakrishnan, H., A. Hasan and M.U. Wahit. 2010. Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Polylactic Acid/Linear Low Density Polyethylene Blends. *Journal of Elastomers and Plastics* 42 (23) : 223-239.
- Belekin, D., E. Beyou, P. Chaumont, P. Cassagnau, J.J. Flat, S. Quinebeche, Y. Guillaneuf and D. Gigmes. 2015. Effect Of Nitroxyl-based Radicals on The Melt Radical Grafting of Maleic Anhydride Onto Polyethylene In Presence Of a Peroxide. *European Polymer Journal* 66 : 342-351.
- Gaylord, N., M. Mehta and R. Mehta. 1987. Degradation and cross-linking of ethylene-propylene copolymer rubber on reaction with maleic anhydride and/ or peroxides. *Journal of Applied Polymer Science* 33 : 2549-2558.
- Ghaemy, M., and S. Roohina, 2003, Grafting of Maleic Anhydride on Polyethylene in Homogenous Medium in the Presence of Radical Initiators, *Iranian Polymer Journal* 12 (1) : 21-29.

- Hamad, K., M. Kaseem and F. Deri. 2011. Melt Rheology of Poly(Lactic Acid)/Low Density Polyethylene Polymer Blends. *Advances in Chemical Engineering and Science* 1 : 208-214.
- Li, W.J. and P. Liang. 2009. Depression Mechanism of Pour Point For High Wax Crude Oil and Influencing Factors of Depression. *Advance Fine Petroleum* 5 : 28-31.
- Park, H.M., S.R. Lee, S.R. Chowdhury, T.K.Kang, H.K. Kim, S.H. Park and C.S. Ha. 2002. Tensile Properties, Morphology and Biodegradability of Blend of Starch with Various Thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science* 86 (11) 2907-2915.
- Rzayev, Z.M.O. 2011. Graft Copolymers of Maleic Anhydride and Its Isostructural Analogues : High Performance Engineering Materials. *International Review of Chemical Engineering* 3 (2) : 153-215
- Sailaja, R.R.N. and M. Chanda. 2001. Use of Maleic Anhydride-Grafted Polyethylene as Compatibilizer for HDPE-Tapioca Starch Blend : Effect on Mechanical Properties. *Journal Applied Polymer Science* 80 : 863-872.
- Sailaja, R.R.N and M.V. Deepthi. 2010. Mechanical and Thermal Properties of Compatibilized Composites of Polyethylene And Esterified Lignin. *Material and Design* 31 : 4369-4379.
- Singh, G., H. Bhunia, A. Rajor, R. N. Jana and V. Choudhary. 2010. Mechanical Properties and Morphology of Poly-lactide, Linear Low-Density Polyethylene, and Their Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 118 (1) : 496-502.
- Waryat, M. Romli, A. Suryani, I. Yuliasih dan S.J.A. Nasiri. 2013. Karakteristik Mekanik, Permeabilitas dan Biodegradabilitas Plastik Biodegradable Berbahan Baku Komposit Pati Termoplastik-LLDPE. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* 23 (2) : 153-163.
- Xianru H, S. Zheng, G. Huang dan Y. Rong. 2013. Solution Grafting of Maleic Anhydride on LDPE : Effect on Crystallization Behavior. *Journal of Macromolecular Science Part B : Physics* 52 (9) : 1265-1282.
- Jia, D., Y. Luo, Y. Li, H. Lu, W. Fu and W. L. Cheung. 2000. Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* 78 : 2482-2487.
- Hong, C.K., M.J. Kim, S.H. Oh, Y.S. Lee and C. Nah. 2008. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14 : 236-242.
- Oromiehie, A., Ebadi-Dehaghani H. and Mirbagheri S. 2014. Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 5 (2) : 117-122.
- Chongprakobkit, S., M. Opaprakasit and S. Chuayjuljiy. 2007. Use of PP-g-MA Prepared by Solution Process as Compatibilizer in Polypropylene/Polyamide 6 Blends. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 17 (1) : 9-16.